

富山大学水素同位体機能研究センター研究報告18 : 1 - 18, 1998.

解説

水素同位体機能研究センターにおける研究の展開と展望

渡辺 国昭

富山大学水素同位体機能研究センター

〒 930-8555 富山市五福 3190

R&Ds of Hydrogen Isotope Research Center and Future Prospects

K. Watanabe

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University, Gofuku 3190,

Toyama 930-8555, JAPAN

(Received February 19, 1999; accepted March 15, 1999)

ABSTRACT

Research and development at the Hydrogen Isotope Research Center of Toyama University in the last nine years are briefly reviewed by focusing attention on technological developments and topics of fundamental research. This paper describes technological developments in tritium measurement by bremsstrahlung counting, tritium gettering by Zr-based alloys, gas chromatographic hydrogen isotope separation and hydrogen energy conversion by Ni-hydride battery. The topics of fundamental research are material interactions taking place on the first wall of tokamaks, isotope effects on hydrogen absorption by Pd-Pt alloys, radiochemical effects of β -rays on tritium oxidation in gas phase and internal hydride formation of Mg-IIIa alloys. It is pointed out that hydrogen-material interactions must be understood in more detail so as to develop new energy systems using hydrogen isotopes as fuel by nuclear fusion and chemical reactions.

1. 経緯と現状

1.1. トリチウム科学センターの設立と経緯

昭和 47 年のオイルショックと当時様々に議論を呼んだ化石燃料の枯渇の危機感の中で、我国においても国策としての新エネルギー源開発が強く求められ、その研究開発計画が策定された。これを受けて、文部省においては昭和 50 年には「科学研究費補助金・エネルギー特別研究」が、ついで昭和 55 年にはより大型の「科学研究費補助金・核融合特別研究」が実施された。後者は 10 年計画で、年間予算も約 8 億円という大型プロジェクトであった。

このプロジェクトと呼応する形で、名古屋大学プラズマ研究所の文部省直轄研究所への転換と核融合燃焼プラズマ実験が計画されつつあった。核燃焼プラズマ実験では、総量にして約 1 グラム (10,000 Ci) のトリチウムの使用が予定されていたが、当時の我国では、トリチウムはごく微量、それもほとんど大希釈されたトリチウム水として理学研

究に用いられているのみで、気体状態のトリチウムを扱うことのできる技術と経験を有する研究者は我国には殆どいない状況であった。わずかに富山大学文理学部竹内豊三郎教授の率いるグループがその実績を有するのみであった。

このような情勢の中で、富山大学に核融合炉燃料としてのトリチウムの取扱いに関する基礎的研究を専門とする研究センターの設立が要望され、昭和 54 年には本学理学部を中心とする設置準備委員会が設立された。設置準備委員会の努力は翌年、学内共同教育研究機関「トリチウム科学センター」の設置という形で実を結び、教授 1、助教授 1 の定員が配置された。加えて旧和漢薬研究所の建屋の大々的な改修工事が予算化され、年度末には建屋が竣工した。他方、建屋改修工事と並行して行われた科学技術庁との折衝の結果、昭和 56 年 2 月に至りトリチウム使用施設としての認可が得られた。即ち、年間 50 Ci、1 日 5 Ci のトリチウム使用が許可され、我国唯一のトリチウム専門の研究施設としての機能を果たすことが可能となった。更に翌年度には新たに助手 1 及び技官 1 の定員が配されると共に、設備装置類の購入費が予算化された。

以来、トリチウム実験技術の向上とトリチウムの挙動に関する基礎的データの取得に向けて大きな努力が払われた。その実績が評価されて昭和 59 年 1 月には年間 505 Ci、一日 26 Ci が、昭和 62 年 4 月には年間 5000 Ci、一日 36 Ci のトリチウム使用が許可され、今日に至っている。この間、学内共同教育研究体制の下に理学部、工学部及び教育学部との共同研究が活発に進められてきた。また「科学研究費補助金・核融合特別研究」の支援の下に他大学との共同研究も順調に進展した。

1.2. 現センターの設立と現状

他方、昭和 63 年度からは平成 2 年 3 月の時限到来に向けて、将来計画策定のために運営委員会の下に将来計画専門委員会が設置され、両委員会において熱心な討議が積み上げられた。核融合特別研究の終了を間近に控えた当時、一方には核融合科学研究所の創設、かたや核燃焼実験計画の中止等の周辺状況の中で、文部省との折衝は困難を極めたが、学術会議核融合研究連絡委員会、核融合特別研究評価委員会、核融合科学研究所を初めとする関連機関の学識経験者、研究者及び学内外の関係者の理解、助言並びに指導の下に将来構想が練り直され、平成 2 年 6 月には新しい学内共同教育研究施設として、1) 水素同位体が有する機能性に関する基礎的研究、及び 2) その機能性を有効且つ安全に利用できる技術としての大量且つ高濃度トリチウムの取扱い技術の開発を行うことを目的とする「水素同位体機能研究センター」が設立されるに至った。この新体制の下、水素同位体の機能性並びにトリチウムの安全取扱いに関わる研究を、学内外との共同利用・共同研究の下に鋭意展開してきた。その成果が認められ、平成 7 年度には教授 1、助教授 1 の増員が認められると共に、「100 Ci トリチウム取扱いシステム」が設置された。

この間学内の理工系研究者との共同研究を通し、学部学生の卒業論文、修士論文研究にも参画し、「トリチウム科学センター」時代を含めると、これまでに 100 名を超す学生の教育に寄与することができた。加えて平成 8 年度には理学研究科に、平成 10 年度からは新設された理工学研究科の構成員に加えられ、教育研究機関としての一層の役割を果たせる体制が整えられるに至った。

本稿では、これらの経緯を踏まえ本センター設立以降の研究の流れを鳥瞰し、成果の概要を述べるとともに、今後に残された課題についても言及する。

本センターで取り組まれてきた研究は、1) 水素エネルギー関連研究、2) トリチウム関連研究、及び 3) その他の基礎的研究、の三つの流れに分類できる。以下この流れに沿って主たる研究成果を順を追って概説したい。なお個々には明記しないが、多くの部分は学内の理工系研究者（理学部、工学部、教育学部）及び学外（国公立及び私立大学、国立研究所、日本原子力研究所、その他民間企業）との共同研究によって得られたものである。

2. 水素関連研究

2.1. 水素の貯蔵と回収

水素はクリーンで再生可能なエネルギー源として注目されているが、常温常圧で気体である。従って、通常は高圧の気体として耐圧容器に貯蔵して供給されるが、その密度は必然的に低い。他方、極低温による水素液化法は密度の点では十分であるが、特殊な冷媒や装置を要する。この点から、近年では水素吸蔵合金を利用する常温付近での水素の貯蔵法が注目されている。

多種類の水素吸蔵合金が開発されているが、実用化のためにはまだ多くの解決すべき問題が残されている。即ち、水素の吸蔵密度、反応速度、活性化、等の問題に加えて、不純物ガスによる失活及び微粉化も実用化上の障害となっている。前者は水素吸蔵合金の本性に基づくものであるが、水素吸蔵合金には水素以外にも酸素、窒素、水蒸気、炭酸ガス等の空気成分と容易に反応し、水素に対する活性を失う性質がある。また後者に関しては、多くの水素吸蔵合金は水素を吸蔵すると極めて微細な粉末となり、飛散性が高くなると同時に発火し易くなると言う問題がある。本センターでは比較的研究の遅れが目立つ不純物ガスによる被毒性 [1, 2] 並びに飛散防止・微粉化性の改善に取り組んできた [3]。後者の一例としてカプセル化による飛散防止に関する研究について述べる。

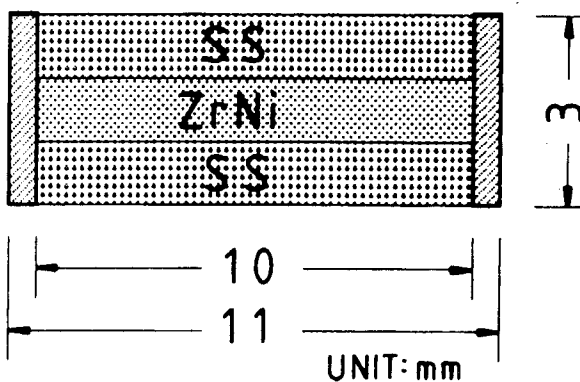


Fig. 1: Cross section of a ZrNi capsule: ZrNi means compressed ZrNi powder, SS is the overlayer of stainless steel powder

通常、微粉末の飛散は水素吸蔵合金の収納容器の出入り口に取り付けたメッシュで防止する。これに代るものとして、あらかじめ作製した微粉末を焼結しペレットとして使用する方法も実用化されているが、比表面積を大きく取れない、繰り返し使用によりペレットから微粉末が滑落する等の問題がある。当センターでは Mg が他の金属と合金化し難く融点が高いという特徴に注目し、上の二つの問題を同時に解決出来る方法を開発した [3]。試作したペレットは Fig.1の

様なもので、以下の手順で作製した。まず望みのサイズの Mg 粉末と水素吸蔵合金粉末（この場合 ZrNi）を作製し、両者を適度の割合に混合する。次いで、適当な材料（この場合はステンレス鋼；SS）製の型枠内に混合粉末を詰め込み、その上下を SS+Mg 粉末の混合物で蓋をし、 750 kg/cm^2 の圧力で圧縮する。その後この圧縮成型体を真空中で高温（ $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ）で焼成すると、融点が低く蒸気圧の高い Mg のみが選択的に蒸発し、内部に成した多孔性の ZrNi 焼結体の上下が多孔性の SS 蓋で覆われたペレットが作製される。

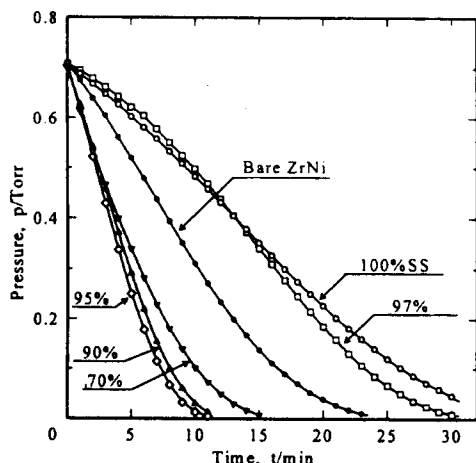


Fig. 2: Absorption curves of H_2 by bare and capsulated ZrNi

Fig.2 は上の手法でカプセル化した ZrNi（以下 ZrNi/cap と略記）の水素吸収特性を SS の蓋なしの ZrNi（以下 ZrNi/bare）と比較したものである。ステンレス鋼の蓋を作製する際の Mg 粉末の混合率が 3 % 以下の試料では水素の吸収速度は ZrNi/bare に比べて半減した。他方、5 ~ 30 % Mg を混入させた場合には逆に吸収速度が増加する現象が見出された。その後の検討により、この現象はこれらの試料の内部には少量の Mg が残留しており、この残留 Mg がペレットの活性保持に大きな役割を果たしていることが知られた。その詳細な機構は今後の課題であるが、このようにして作製したペレット

は単に活性を上げるのみならず、微粉化に対しても良好な性質を示し、ZrNi/bare が微粉化する水素濃度（ $\text{ZrNiH}_{2.2}$ ）においてもこのペレットを構成している Mg_2Ni 粒子は微粉化しない。型枠と SS 蓋が微粉化防止に有効に機能していることを示している。この方法はここで例示した ZrNi のみならず他の種類の水素吸蔵合金にも適用可能であり、またペレット作製時に用いる Mg 粉末のサイズ、形状及び分布等を変えることにより、より一般的で多様な用途を持つ多孔体の作製法としても有望である。

2.2. エネルギー変換

水素はその燃焼熱の他、直接電氣的エネルギー源としても利用できる。近年では、携帯電話から自動車動力用として水素電池の開発研究が活発に進められている。当センターでは小型、軽量且つ大電流の水素電池の開発をめざし、 Mg_2Ni の負極材としての特性評価と改善を進めてきた。

本研究においては、負極作製時に Mg_2Ni 粉末を圧縮成型後、Ar 気流中で焼成し、粉末同士の結着性を上げると共に、Mg の選択的蒸発を利用して多孔性を与えているのが特徴である。正極には負極に対して大過剰の NiOOH （松下電気製）を用いている。

Fig.3 はこの負極材の充放電特性を開放型のセルで測定した結果である [4]。なお、充電は 20 mA で 10 分、放電は 5 mA でセル電圧が 1 V になるまでとした。図の縦軸は

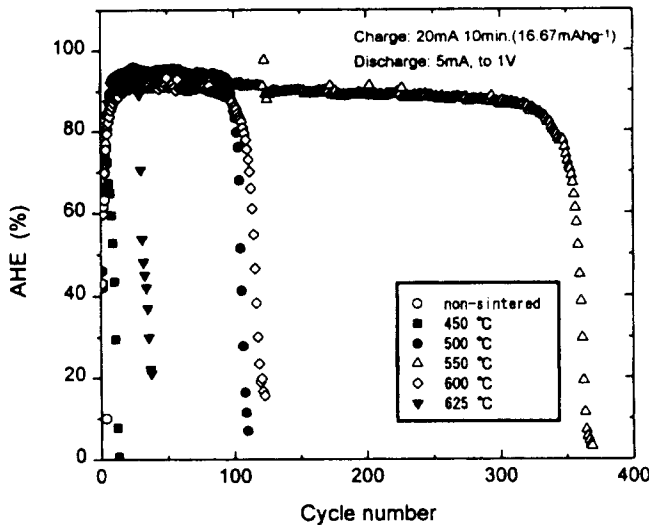


Fig. 3: Discharge characteristics of non-sintered and sintered Mg_2Ni anodes at various temperatures

れを負極の焼結温度に対してプロットすると Fig.4 の様になる。CL は当初焼結温度と共に増加するが、550C で最大を示した後低下する。この 550C の極大は調製法を変えた他の負極材でも見られ、この焼結温度で Mg_2Ni 固有の現象が生じていることを示している。これらの試料の組成、結晶構造、粒子の凝集状態、比表面積等の測定結果より、550 C 以下の焼結では、粒子間の結着性が悪いため、また 550 C 以上の温度では焼結が進みすぎ

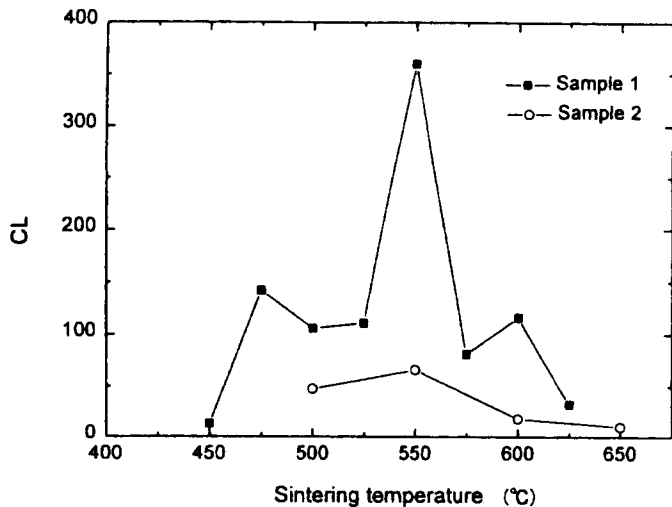


Fig. 4: Dependence of cycle life of Mg_2Ni anode on sintering temperature

及び負極表面に MgO_x が生成し電極反応を阻害するために、サイクル寿命が低下することが明らかとなった [5, ?]. 今後、細孔の分布を制御すると共に不活性阻害成分の成長を制御することにより、更に長寿命の負極材を開発できる見通しが得られた。

2.3. 廃材活用による水素生産

水素を生産或いは利用するためには様々な材料を必要とするが、資源の有効利用と環

充電量に対する放電量の比 (以後、DE, Discharge Efficiency と略記)、横軸は上の条件で行った充放電サイクルの回数である。充放電サイクルの当初、DE はサイクル数と共に増加し、それ以後はほぼ 90% で一定となる。しかし更にサイクルを繰り返すと DE は急激に減少する。この特徴は焼成温度を変えて作ったどの試料でも同じであるが、DE が急降下するサイクル数は著しく異なる。

DE が 50% に低下したときのサイクル数をサイクル寿命 (Cycle Life) と定義して、こ

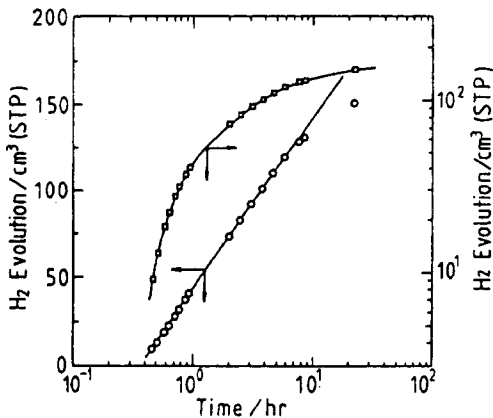


Fig. 5: H₂ evolution curve by Al oxidation in NaOH solution and its logarithmic plot

急激に進行するが、その後はゆっくりと進み、20 時間程度ではほぼ停止する。その際に発生した水素の総量は 150 cc(STP) で、用いた Al のモル数にほぼ等しく、 $\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + (3/2) \text{H}_2$ の反応が完結することを示している。反応の経時変化は単純ではないが、核生成律速反応が支配的であるものと考えられる。反応速度は試料の加工度（圧延）が増すと共に大きくなり、また Mg の混入によっても促進されることが知られた。即ち、純粋の Al よりも実用的な Al 合金の方がより効率的に水素を発生することが出来る。

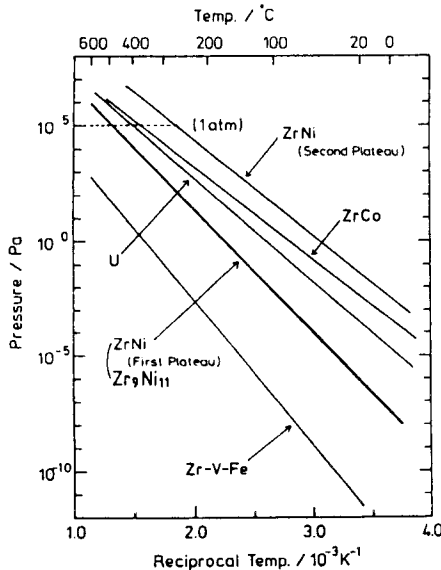


Fig. 6: Temperature dependence of the equilibrium pressure over some feasible materials for tritium handling systems

Fig.6 は ZrNi に吸収された水素の平衡圧と温度の関係を示したものである [7]。図の様にこの合金での水素の平衡圧は、室温では 10^{-8} Torr と極めて低く、また 500 C で約

境保全の立場から、それらの材料を回収し効率的に再利用することが今後益々重要になる。廃材利用の試みの一つとして、日常的に広く使われている Al 缶等の廃材からの水素生産の可能性を検討した [6]。Al はアルカリ性水溶液に溶解し、その際水素を発生する性質がある。その反応の速度は微量の水銀の存在により著しく促進されるが、その際の Al 廃材の加工度や合金組成の影響を調べた。Fig.5 は大きさが $10 \times 10 \times 0.75 \text{ mm}^3$ で、重量約 0.2 g の Al 板を試料としたときの水素発生量の経時変化を示したものである。反応は初期に

3. トリチウム関連研究

3.1. トリチウム貯蔵と回収

トリチウムの貯蔵には従来 U が用いられてきたが、核規制物質であること、水素化により極めて小さな微粉となり空気に触れると発火する事などにより、これに代る貯蔵材が求められてきた。当センターでは真空用のゲッター材として広く利用されている Zr- 系の合金に注目し、Zr-Al, Zr-V, Zr-Fe, Zr-Ni 系の種々の合金のトリチウム貯蔵特性の評価を行ってきた。その結果、Zr₂Ni, Zr₉Ni₁₁ 等を含む一群の Zr-Ni 合金が貯蔵・供給材として優れた特性を有していることを見出した。

1 気圧を示す。この温度では貯蔵容器の材料であるステンレス鋼中での透過がまだあまり問題にならない点に意義がある。更に、この材料は空気に触れても発火しない。従って、トリチウム貯蔵材料としては従来の U を凌駕する性能を備えている。

上の ZrNi 或いは Zr_9Ni_{11} 等の合金は、安全性の観点から熱力学的性質を重視、即ち室温での平衡圧は十分に低く、且つ平衡圧が 1 気圧を示す温度は 500 C 内外でなければならないという観点から開発したものである。しかし、実用上は単に平衡圧のみならず、反応速度が重要である。この観点から、Zr-Ni 系の合金による水素の吸収と脱離に及ぼす組成の影響を検討した。試料として 4 種類の金属間化合物 (Zr_2Ni , ZrNi, Zr_9Ni_{11} , Zr_8Ni_{21}) を選び、吸収及び脱離反応の速度式及び速度定数の温度依存性を測定した [8]。その結果、吸収速度は圧力に比例し、脱離速度は吸収量の二乗に比例し、反応速度式は合金組成にはよらないことが知られた。他方、吸収及び脱離速度は組成に強く依存する。前者は Ni が増えるに従い増加するが、後者は Ni の増加と共に減少する。吸収速度の面からは、Zr 含有量が多い方が有利であるが、脱離速度の観点からは少ない方が速い。従って使用条件を考慮し、適当な材料を選択することが必要である。

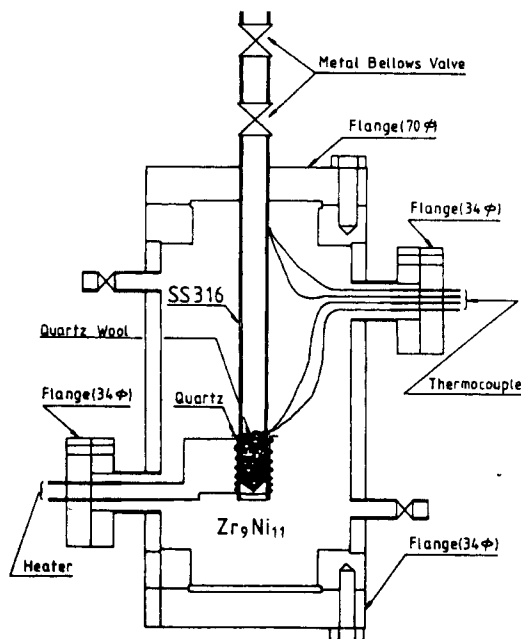


Fig. 7: Cross sectional view of a tritium container loaded with Zr_9Ni_{11}

平衡圧と速度のバランスを考慮し、実用的なトリチウム貯蔵器を開発するために、 Zr_9Ni_{11} を作動物質として選び、Fig.7 の様な小型の試験容器を設計・製作し、貯蔵器としての性能を調べた [9]。貯蔵器は合金を収納する本体と外筒よりなる二重構造体である。外筒は本体を透過してくるトリチウムを捕集し外部への放出を防止するためである。トリチウムを取り扱う際に重要となる操作性は極めて良好で、例えば Zr_9Ni_{11} は 400 C で 1 時間の真空加熱で簡単に活性化できた。また、350 C でほぼ 1 気圧のトリチウムを供給できることが確認された。この温度ではステンレス鋼製容器の壁からのトリチウムの透過は殆ど問題にならないので、安全性にも優れている。この成果は後述の「100 Ci トリチウム取り扱い装置」に生かされている。

この研究に関連して、使用済みトリチウムガスに混入してくると予想される各種のトリチウム化合物ガスのうちで最も反応性の低いトリチウムメタンからトリチウムを回収するためのゲッター材の探索も行われた。その結果、モデル系として選択した Zr-Ni 系合金の中では Zr_4Ni ($Zr_2Ni + Zr$) が最も活性で、これまでにない低い温度 (350 C) でメタンを分解できることが知られた [10, 11, 12]。

3.2. 同位体分離

核融合実験炉のための水素同位体分離には、分離能と処理能力の大きい深冷分離法が最有力であるとされているが、一方では極低温を必要とする、トリチウムインベントリが大きい、操作が複雑である等の問題もある。これらの問題に対応するために、同位体交換法、ガスクロマトグラフ法、熱拡散法、電気分解法等実績のある従来法の改良や、新しい方法の開発も重要な研究課題となっている。

ガスクロマトグラフ法は原理及び装置は簡単で、分離能も高いが、処理能力が小さく操作が煩雑であることが問題であった。当センターではまず操作性の向上を目指して新しいタイプの水素同位体分離用のガスクロマトグラフの研究開発を行ってきた [13, 14, 15, 16]。

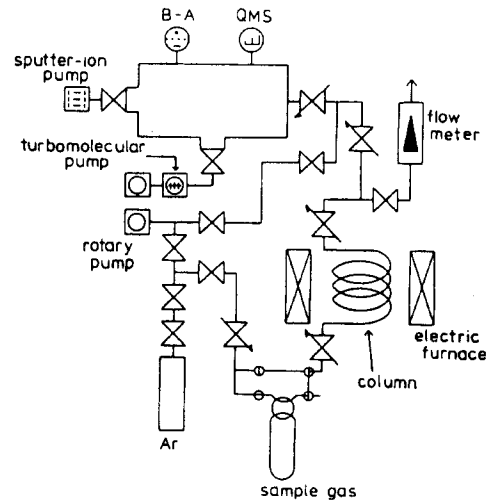


Fig. 8: Gas chromatograph for hydrogen isotope separation

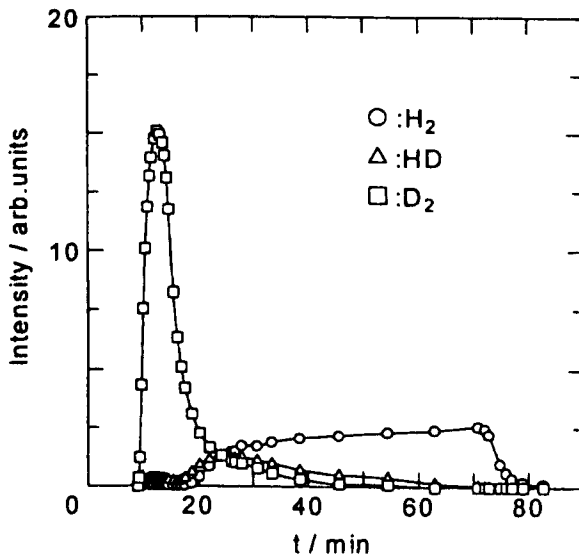


Fig. 9: Chromatograms for 50% H_2 -50% D_2 mixture gas at 274K

Fig.8 は同位体分離実験に用いた装置の概略である。カラム材は100 メッシュ以下の Pd-8at%Pt 合金粉末と 40 ~ 80 メッシュの Cu 粉末より構成され、その長さ及び内径はそれぞれ 4 m 及び 3 mm である。このカラムによる分離能を、50% H_2 -50% D_2 を試料ガスとして、種々の温度、流速、圧力の下に測定した [14]。Fig.9 は試料ガスを 274 K で分離したときのクロマトグラムである [17]。カラムからは D_2 , HD, H_2 の順で分離気体が流出した。この流出順序は通常の液体窒素冷却のガスクロマトグラフ分離の場合と逆であるが、これはこの種の合金に対する水素吸収或いは水素化物生成においては、

重い同位体の方が平衡圧が高いという同位体効果によるものである。重水素と軽水素の分離は極めて良好で、導入した軽水素及び重水素の 80% を純度 97.5% の D_2 及び H_2 ガスとして回収できた [17, 18]。更に、この分離法の特筆すべき特長は HD 或いは HT 等の異核水素分子を H_2 と D_2 或いは H_2 と T_2 に分解して分離できることである。この

能力は通常のカクロマトグラフ法にはないもので、これにより分離装置と操作を一層簡便にすることが出来る。また、一般にガスクロマトグラフの分離能は低温で流速が遅いほど大きくなるが、その際には分離に長時間を要するという問題がある。この点に関しても、本法では充填材とする合金にまだ開発の余地が有り、性能改善の可能性は大きい。即ち、同位体効果の大きさを変えることなく、水素吸収或いは水素化物生成熱を小さな合金を開発することにより、分離能及び操作性に格段の改善が見込まれる [19, 20]。本装置はトリチウムによるホットランを終了後、下記の「100 Ci トリチウム取り扱い装置」に設置される予定である。

3.3. プラズマ対向壁

プラズマ対向壁は磁場で閉じ込められた炉心プラズマから漏れてた高エネルギー粒子と高熱流束から閉じ込め容器を保護し、燃料リサイクリングを制御するものである。現在多くの大型プラズマ実験装置では原子番号の小さな炭素を主体とする材料が用いられており、熱核融合実験炉において同様の材料が使われる予定である。その際、炭素材のみならず高熱負荷に耐え得る W, Mo 等の高熔点 Au 属或いは原子番号が小さく且つ酸素などの不純物のゲッター作用の大きな Be, B 等も同時に使用される可能性が高い。その際、高エネルギーの燃料（水素同位体）粒子の

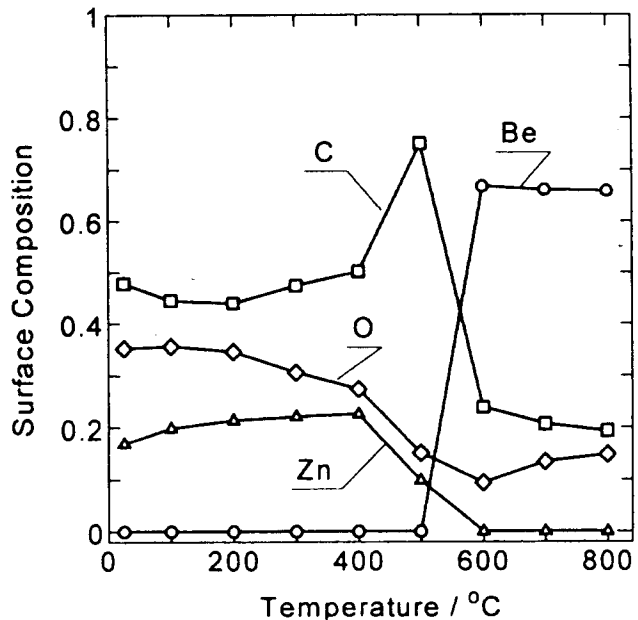


Fig. 10: Change in the surface atomic composition of Be-surface covered with a plasma deposited carbon film. 化学スパッタリングにより C-H が生成し、これが壁の母材である Be 等に堆積する可能性が有る。従って、これらの材料間の化学反応性とそれによる燃料リサイクリングへの影響を明らかにしておく必要が有る。Fig.10 はこの観点より行った研究の一例で、 C_2H_4 のプラズマから室温で Be 板上に堆積させ、その後の真空加熱による表面組成の変化を温度にたいしてプロットしたものである [21]。なお各温度における加熱時間は 10 分である。図の様に 400 C 程度までの加熱では表面組成に殆ど変化は認められないが、500 C 以上で著しい変化が見られた。各元素の XPS ピークの解析並びに同時に行った SIMS 及び TDS 測定の結果より、1) 当初の堆積膜はある程度の水素を含んでいるが、加熱と共にこの水素を気相に放出すること、2) 600 C 以上の高温になると Be と堆積膜との固相反応が進み、 Be_2C が生成すると共に C-H 結合をしていた水素を放出すること、また、3) 生成した Be_2C は単体の炭素に比べると水素との結合力が非常に弱いこと、等が明らかとなり [22, 23] この種の

反応により水素同位体のリサイクリングが大幅に変化する可能性が示された。

3.4. トリチウム計測

トリチウムの β 線はエネルギーが低いため、その飛程は空気中で約 6mm、水中及び Al 等の軽 Au 属中では約 6 μm と極めて短い。そのため、計測には他の放射性同位元素と

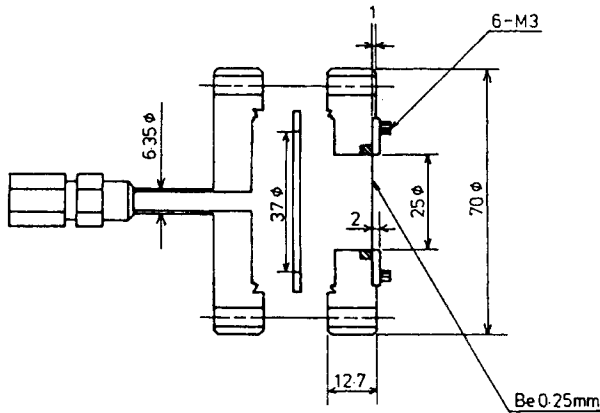


Fig. 11: Cross sectional view of a X-ray converter for the bremsstrahlung counting device

は異なる独特の工夫が必要である。当センターでは世界的に遅れの目立つ高濃度領域での測定法の研究を続けてきた。その成果の一つが制動X線計測法の開発である。Fig. 11 は先の試作器 [24] を改良した制動X線発生・透過窓であるが [25]、市販の超高真空用フランジに Be 板を取りつけただけの簡単なものである。Be に入射したトリチウムの β 線はこの窓を通過できないが、Be との相互作用により発生する制動X線は β 線に比べて極めて透過能が高いので、この窓部の外側に装着したX線検出器により容易に計測できる。制動X線スペクトルの形状は元のトリチウム β 線 スペクトルと窓材として用いる材料の特性によるが、制動X線の積分強度と元のトリチウムガスの濃度との間には、Fig.12 の様な直線関係が成立するので、トリチウム濃度を求めることが出来る。なお、この際には Si-なだれ型検出器を用いた。

その後、Be の窓材に Au をコーティングし表面に吸着するトリチウムの影響を除去すると共に制動X線への転換率を高めること及び更に検出感度として分解能の高い Ge-製X線検出器を組み合わせることにより、低濃度側の検出限界が向上すると共に高濃度側ではほぼ 1 気圧までの純粋トリチウムの計測にも成功した [26]。この成果は下記の「100 Ci トリチウム取り扱い装置」に生かされ、トリチウム濃度の標準測定器として装着されている。この方法はまた、上記の室温作動型水素同位体分離用ガスクロマトグラフと組み合わせることにより、トリチウムを含む水素同位体分子の自動的分取装置の開発に有効である [27, 28]。さらに現在では各種の材料表面に吸着或いは溶解しているトリチウムの動的挙動の非破壊且つそ

と異なる独特の工夫が必要である。当センターでは世界的に遅れの目立つ高濃度領域での測定法の研究を続けてきた。その成果の一つが制動X線計測法の開発である。Fig. 11 は先の試作器 [24] を改良した制動X線発生・透過窓であるが [25]、市販の超高真空用フランジに Be 板を取りつけただけの簡単なものである。Be に入射したトリチウムの β 線はこの窓を通過できないが、Be との相互作用により発生する制動X線は β 線に比べて極めて透過能が高いので、この窓部の外側に装着したX線検出器により容易

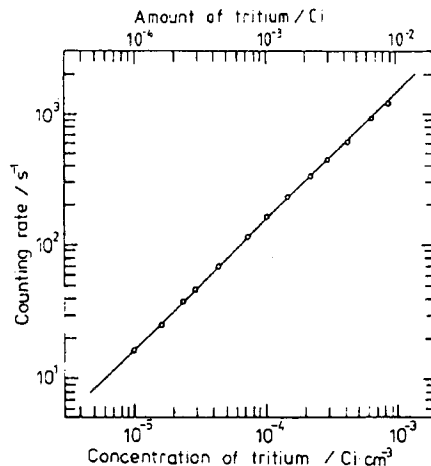


Fig. 12: Relation between the bremsstrahlung counting rate and the tritium concentration

の場測定器、表面汚染検出器等としての応用について研究開発が進められている [29, 30].

3.5. 100 Ci トリチウム取扱いの開発

当センターの高レベル実験室には既に 1 回 20 Ci を使うことの出来る装置が設置されているが、通常の実験には最小 50 cc 程度の容積が必要で、20 Ci のトリチウムでは 120 Torr 程度の圧力しか得られない。更に圧力の高い条件で実験を行うためにより多くのトリチウムを必要とする。当センターではその目標として 1 回 100 Ci を使用することの出来る装置の開発研究を行ってきた。100 Ci の使用が可能となれば、50 cc の反応容器に 1 気圧弱のトリチウムを供給できる。但し、その際には使用済みトリチウムを精製、同

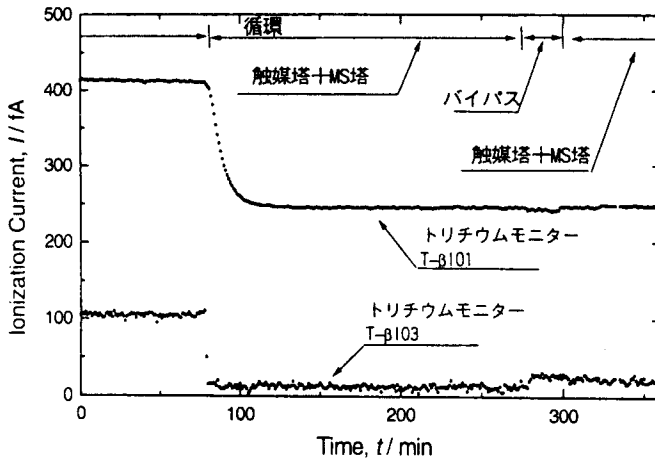


Fig. 13: Tritium removal from exhaust gas of the 100 Ci system by catalytic oxidation method

排ガス処理システムの性能確認を行うと共に、装置内でのトリチウムの一巡に成功した。

本装置の要である排ガス処理システムには触媒酸化による湿式法と活性金属によるゲッター法が並列に設置されており、処理すべきトリチウムの化学形及び雰囲気により使い分けが可能である。Fig.13 は触媒酸化法によるトリチウムの除去試験の結果である。図の様に除去運転開始後 15 分程度の時間でトリチウムを迅速に除去できることが確認された。なお、モニター T-β101 は除去対象のタンク内、T-β103 は触媒筒の下流に設置されている吸着筒の出口でのトリチウム濃度である。金属ゲッター

同位体分離した上で再使用できるか否かが極めて重要になる。この観点から、トリチウムをシステム内で循環させ、繰り返し利用することのできるシステムを開発した。これにより廃棄物処理量の低減と安全性の向上を図りつつ、核融合炉システムに近い条件下でのトリチウムの実験が可能となった。

完成直後からのコールドランに引き続き、トリチウムによるホットランにより貯蔵・供給、精製、同位体分離及び分取並びに

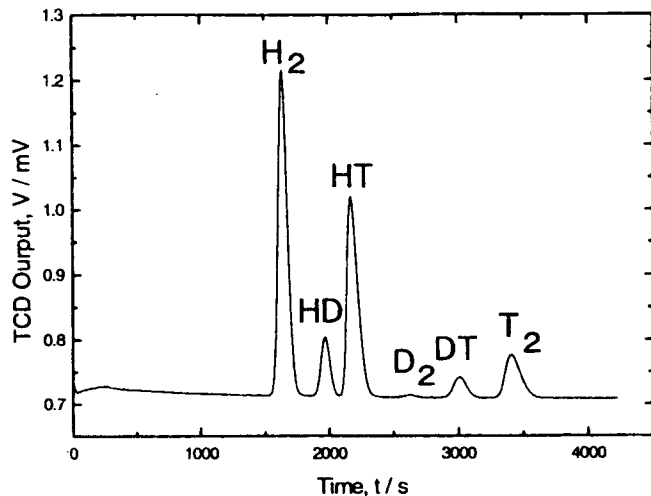


Fig. 14: Hydrogen isotope separation at liquid nitrogen temperature by the conventional gas chromatography equipped to the 100 Ci system

法によっても同等の除去性能が確認されている。

Fig.14 は金属ゲッターと Pd 透過膜を併用した精製システムから供給された水素同位体混合ガスをガスクロマトグラフにより液体窒素温度で分離した結果である。図の様に 6 種類の同位体分子のピークには重なりもなく分離は良好である。これらの分離成分のうち非放射性的の H_2 , HD , D_2 は貯蔵器 1 に, HT 及び DT のトリチウムを含む異核水素分子は貯蔵器 2 に, また純粋の T_2 は貯蔵器 3 で回収される。従って放射性同位体分子は適宜必要に応じて再利用に供することができる。この際に処理したガス量は純粋トリチウムに換算して 1 Ci 程度であるが, ホットランの結果によれば本装置は一度に 10 Ci 程度を処理できる能力を備えている。この様な一連のホットランにより本装置内の性能と安全性が確認されたことを受けて, 近々に当初目標の 100 Ci/run の実験が可能になるものと期待される。

4. 基礎的研究

本節では上の技術開発的研究の範疇に属しない幾つかの研究例に触れると共に, これらの基礎研究の波及効果等についても言及する。

4.1. 放射線効果

酸素による水素同位体の酸化反応は触媒が存在しない場合殆ど進行しない。しかし, トリチウムの β 線は周囲の気体分子をイオン化し, それにより酸化反応が促進される。しかしこの β 線誘起の酸化反応も非常に遅く, そのためトリチウムは空気中では酸化されないというのが定説となっている。しかし, 大気圏上層部では紫外線強度は大きく, またオゾン層も存在する。従って, 空気中に放散された元素状トリチウムが大気圏中で酸化される可能性を調べておく必要が有る [31, 32]。Fig.15 はこの観点より元素状トリチウムの紫外線誘起酸化反応を調べた結果である [31]。図の様に元素状トリチウムの酸化は紫外線照射下では, 単なる β 線誘起酸化反応に比べて約 1000

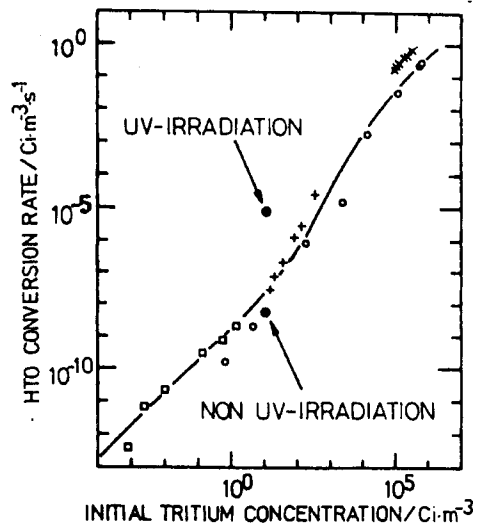


Fig. 15: Effect of UV irradiation on the formation of HTO in HT-O₂ mixture

この促進作用は紫外線による原子状酸素の生成並びにそれに引き続いて生成するオゾン及び水酸基が中間体として作用することによる [33]。ここで得られた知見によれば, 環境汚染で問題となっている種々の光公害物質もトリチウムの空気中酸化を促進させる作用を有することが予想される。この予想はその後実験的にも確認され, その結果によればトリチウムの酸化速度は更に 100 倍程度速くなる。これは最早トリチウムは空気中では酸化されないという定説は見直さざるを得なくなるレベルである。

なお, この紫外線及びオゾンのトリチウムの酸化促進作用は, トリチウムで汚染され

た各種材料の新しい表面汚染除去法として応用されている [34].

4.2. 同位体効果

核融合炉の設計に際し、各種の材料とトリチウムの相互作用、即ち吸着、溶解、拡散及び透過等、は殆どの場合軽水素或いは重水素で得られたデータを基に予測或いは計算される。その際、同位体効果が最も大きく現れる水素同位体では、トリチウム挙動を正

確に予測をするためには熱力学的及び動力学同位体効果に関する定量的な知見が必要不可欠である。他方、その大きな同位体効果を利用して、核融合炉の燃料となる重水素とトリチウムを効率よく分離することも可能となる。即ち、同位体効果はトリチウムの安全取り扱いと共にその有効利用のために重要な研究テーマである。

この観点から、当センターでは主としてトリチウム回収・貯蔵・供給材及び同位体分離用の機能性材料に

ついての同位体効果の研究を行った。以下はその一例で、当センターで開発した室温作動型ガスクロマトグラフ用の機能性材料として見出された Pd-8at%Pt 合金で見られた熱力学的同位体効果である。

Fig.16 は Pd-8at%Pt 合金による H_2 の P-C-T (平衡圧-組成-温度) 曲線である [35]. 図の様に溶解領域における急峻な平衡圧の上昇後に、合金中での水素濃度が $H/M = 0.05$

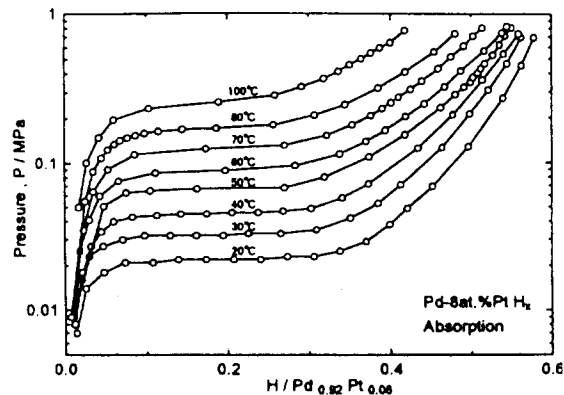


Fig. 16: T-P-C curves of H_2 for Pd-8at%Pt alloy

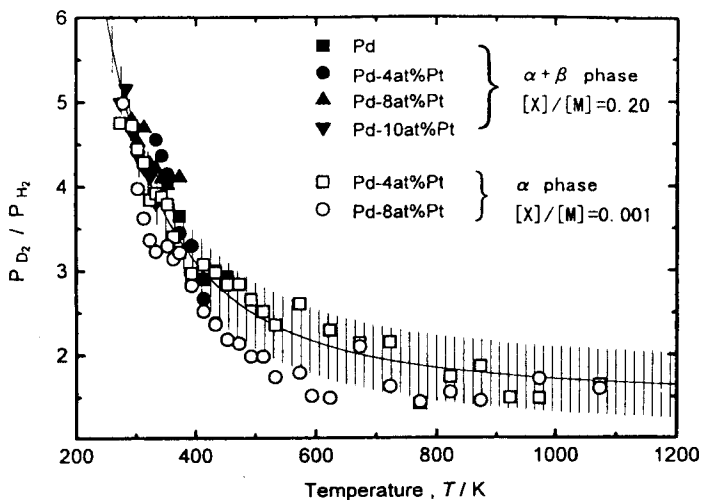


Fig. 17: Change in the equilibrium pressure ratios with temperature for Pd-Pt alloys

～ 0.4 の間に良好なプラト領域が認められた。他の合金に対する同様な測定結果を総合すると、Pd 中の Pt 組成が増加するとともに平衡圧は高く、プラト領域は狭くまたその勾配が大きくなる傾向がある。これらの結果はいずれも Pt 組成の増加と共に水素の溶解熱及び水素化物生成熱が小さくなることを意味している。他方、重水素についてみると、P-C-T 曲線もほぼこれと同様の形であるが、何れの温度及び濃度においても常に $P_{D_2} > P_{H_2}$ の関係が見ら

れた。また、同じ温度では D_2 でのプラトー領域は常に H_2 よりも狭いという関係も認められた。これらの事実は D_2 では H_2 よりもこの合金との反応の自由エネルギー変化が小さいことによる。

Fig.17 は他の一連の合金で見られた同位体効果の温度依存性を示したものである [20]。但し、ここでは同位体効果の大きさを平衡圧の比として評価してある。図の様に、その大きさは低温であるほど大きいのは当然であるが、注目すべきは、これらの合金で認められた同位体効果は Pd と殆ど同じ程度に大きい事及び金属中の水素濃度及び合金組成には殆ど依存しないことである。この様な傾向は合金中での水素サイトのポテンシャル曲線の形が Pd 中のものとほぼ同じで、合金組成にはよらないと言うことである。その後の検討により、この同位体効果は主として合金中での水素同位体の零点振動エネルギーの相違によるもので、その相違は質量比の平方根に比例することが明らかとなり、トリチウムに対する P-T-C 曲線を予測することが出来るようになった。更に、上記の結果は、水素同位体分離用ガスクロマトグラフの分離効率を変えることなく、適度の水素吸収熱或いは水素化物生成熱を有する合金を充填材として選択できることを意味しており、操作条件の改善と安全性の向上に重要な意義を有している [36]。

4.3. 材料機能

水素エネルギーシステムの開発には各種の機能性材料が必要不可欠である。この観点から当センターにおいては種々の材料と水素同位体との相互作用に関する研究を進めてきたが、他方この材料との相互作用を活用することにより水素の潜在的機能を引き出すことも可能である。例えば、Mg 合金は Al 合金より軽いため、既に航空機等に利用されているが、更には自動車をはじめ身近な機械或いは部品の材料としても注目されている。その際耐腐食性と共に機械的強度の向上が求められている。後者に関しては、Mg-合金中に水素化物を形成しやすい IIIa 属元素を添加することにより内部水素化を誘発し、その結果として合金が強化されることが期待される。Fig.18 はこの観点より行った研究の一例で、Mg-Y 合金を水素化したときの引っ張り強度の変化を測定したものである。水素化によって Mg 母材中に YH_2 が分散して形成されていることが XRD 及び SEM によって確認されている。室温における引っ張り強さは水素化により若干低下し、更に温度の上昇と共に下がる傾向に有るが、水素化により引っ張り性質が改善される傾向が認められている [37]。また、硬さにも改善が認められた [38]。適切な添加元素

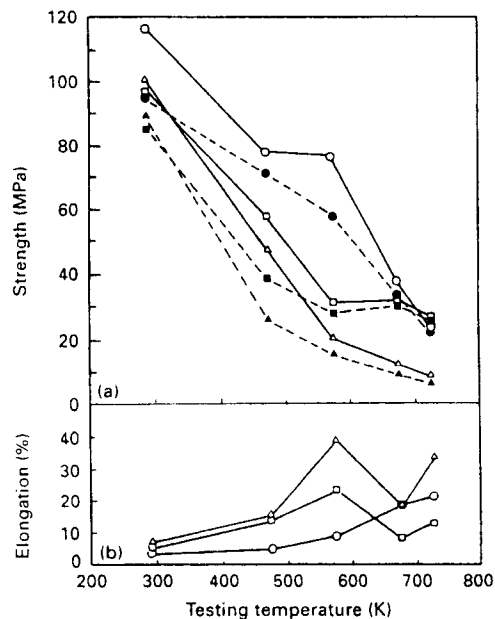


Fig.18: Yttrium content dependence of short-time tensile properties of internally hydrided Mg-Y alloys: YMY1 (Mg-0.94 Y); TMY2 (Mg-5.34Y); TMY3 (Mg-8.78 Y). Triangles TMY1, squares TMY2, circles TMY3. (a) Strength, open symbols UTS, closed symbols YS. (b) Elongation.

の選択や、粒度及び分散性の向上を図ることによって機械的強度、特に高温特性、が一層改善されるものと期待される。

なお、本稿は「水素同位体機能研究センター研究報告」に掲載されている成果を中心にまとめられているが、紙面の制約のため、トリチウムデータベースの構築や[39, 40, 41, 42, 43]その他重要ではあるが引用できなかった部分も多い。また、学会誌および国際誌に公表されたものも割愛せざるを得なかった。これらについては別の機会に取りまとめたみたい。

5. 課題と展望

核融合炉実現のための最重要課題は安全性の確保である。その見通しなしには社会的に容認され得ないものと考えられる。安全性を担保するための最初の課題は燃料であるトリチウムの取扱い技術の確立である。

そのためにはトリチウム自身の物性もさることながら、様々な材料との相互作用に関する知見が必要不可欠である。従来核融合炉の設計は、もっぱら軽水素或いは重水素によるデータに頼ってきたが、トリチウムの挙動を正確に把握するためにはトリチウム自身によるデータが必要である。また、これまでに軽水素及び重水素で得られている豊富なデータを活用するために、同位体効果に関する詳細な理論が求められている。加えて、トリチウムに独自の放射線効果も重要な研究課題である。これらのいずれの課題も一定量以上のトリチウムを用いる実験によって解決されるもので、今後高レベルトリチウムによる実験的研究が益々重要性を帯びるものと考えられる。

一方、軽水素に関しては、クリーンなエネルギー源として注目されて久しいが、水素エネルギーシステムを構築するためには依然として多くの難問が残されている。その第一は水素を生産するためのエネルギー源の確保である。そのエネルギー源が化石燃料では意味をなさない。その第二は効率的なエネルギー利用方法の開発であり、そのためには多種多様な機能性材料を必要とする。

また、水素は最も小さな原子であり、希ガス以外の全ての元素と反応可能で、相手に電子を与える或いは相手から電子を奪う性質がある。即ち、反応相手の物性を変える能力を有しており、これにより様々な物質に新しい性質を与えることができるものと期待される。

以上を要すれば、水素同位体と各種材料との相互作用に関する研究が益々重要にならざるを得ない。新しいエネルギー源の開発及び未知機能の探索も、ともに困難な道程であるが多くの果実が期待される研究領域である。

当センターはこれまで、上記の問題に対し水素同位体及び材料の機能性と言う観点から取り組んできたが、来年度発足する新センターにおいてはより総合的な観点から次のような研究プロジェクトを推進する計画である：(1) 水素同位体-材料相互作用に関する研究、(2) トリチウム及び取扱い材料の回収及び再利用に関する研究、(3) 水素利用に関わる素材の循環利用に関する研究。(1)においてはトリチウムデータの蓄積を図りつつ、同位体効果及び放射線効果の定量的把握を図る。(2)ではトリチウムの安全取扱いと有

効利用のための回収と再利用技術の、また (3) においては水素エネルギーシステムに関わる各種機能性材料の循環・再利用技術の研究・開発を目指す。即ち、材料相互作用に関する総合的知見を深めるとともに、その応用としてトリチウム及び水素同位体の利用に関わる放射線管理技術と各種機能性材料・素材の循環利用技術を開発し、「水素同位体科学」の創生の端緒を開きたいと願っている。

References

- [1] K. Ashida, K. Watanabe, S. Morozumi, K. Matsuda, and S. Tada, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **12** (1992) 59
- [2] K. Ashida, K. Watanabe, N. Terashita, S. Tada, and S. Ikeno, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **14** (1994) 65
- [3] M. Matsuyama, K. Watanabe, and S. Morozumi, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **14** (1994) 55
- [4] W. M. Shu, K. Mizukami, K. Watanabe, and S. Morozumi, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **17** (1997) 61
- [5] K. Watanabe, W. M. Shu, K. Mizukami, K. Kobayashi, Y. Hatano, and S. Morozumi, J. Alloys and Compounds, in press
- [6] M. Matsuyama, H. Miyaka, K. Ashida, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **12** (1992) 49
- [7] K. Watanabe, K. Tanaka, M. Matsuyama, and K. Hasegawa, Fusion Engn. Design, **18** (1991) 27
- [8] K. Ashida, K. Watanabe, E. Sawada, S. Tada, and S. Ikeno, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **13** (1993) 63
- [9] M. Matsuyama, K. Watanabe, and S. Morozumi, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **10/11** (1991) 59
- [10] W. M. Shu, M. Matsuyama, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **16** (1996) 59
- [11] M. Matsuyama, E. Motohashi, W. M. Shu, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **17** (1997) 73
- [12] K. Watanabe, W. M. Shu, M. Motohashi, and M. Matsuyama, Fusion Engn. Design, **39/40** (1998) 1055

- [13] T. Kobayashi, A. Sakamoto, K. Goto, H. Miyake, M. Matsuyama, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **14** (1994) 97
- [14] T. Kobayashi, M. Matsuyama, K. Watanabe, and S. Taguchi, Ann. Rept. HRC, Toyama Univ., **15** (1995) 33
- [15] K. Watanabe, K. Kobayashi, M. Matsuyama, and K. Goto, *Proc. 3rd Cino-Japan Symp. on Mater. for Adv. Energy Sys. & Fission and Fusion Engr.*, **30**, Oct. - 03. Nov., 1995, Chengdu, China, pp. p.46 - 52.
- [16] K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi, and A. Sakamoto, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **16** (1996) 33
- [17] K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi, and S. Taguchi, J. Alloys and Compounds, **257** (1997) 278
- [18] K. Watanabe, M. Matsuyama, K. Kobayashi, and E. M. Shu, Fusion Engr. Design, **39/40** (1998) 1001
- [19] T. Yasumatsu, J. L. Wan, M. Matsuyama, and K. Watanabe, J. Alloys and Compounds, in press
- [20] 安松拓洋, 富山大学・理学研究科, 平成10年度修士論文, 1998.
- [21] K. Ashida, K. Watanabe, N. Ezumi, T. Okabe, and H. Kawamura, Ann. Rept. HRC. Toyama Univ., **15** (1995) 43
- [22] K. Ashida, K. Watanabe, and T. Okabe, J. Nucl. Mater., **241-243** (1997) 1060
- [23] K. Ashida and K. Watanabe, Fusion Engr. Design, **37** (1997) 307
- [24] M. Matsuyama, H. Arai, T. Yamazaki, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **10/11** (1991) 69
- [25] M. Matsuyama, H. Arai, T. Yamazaki, N. Ikeda, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **13** (1993) 51
- [26] M. Matsuyama, K. Watanabe, and T. Yamazaki, Fusion Technol., **28** (1995) 1045
- [27] M. Matsuyama, K. Yanagihara, T. Yamazaki, and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **15** (1995) 55
- [28] K. Watanabe and M. Matsuyama, *Proc. Int. Tritium Workshop, July 18 - 19, 1996, Toyama Univ.*, pp. 90 - 99
- [29] M. Matsuyama and K. Watanabe, Ann. Rept. HRC., Toyama Univ., **16** (1996) 81

- [30] M. Matsuyama, K. Watanabe, and K. Hasegawa, *Fusion Engn. Design*, **39/40** (1998) 929
- [31] K. Hasegawa, H. Fusumae, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **10/11** (1991) 81
- [32] K. Hasegawa, H. Fusumae, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *Fusion Technol.*, **21** (1992) 500
- [33] K. Hasegawa, H. Fusumae, S. Miyahara, M. Shonokura, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *J. Environ. Sci. Health*, **A29** (1994) 281
- [34] K. Hasegawa, K. Horii, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *Fusion Technol.*, **28** (1995) 1497
- [35] T. Yasumatsu, M. Hara, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **17** (1997) 85
- [36] T. Yasumastu, J. L. Wan, M. Matsuyama, and K. Watanabe, *J. Alloys and Compounds*, in press
- [37] S. Morozumi, H. Saikawa, T. Minegishi, M. Matsuyama, K. Watanabe, M. Iijima, and M. Ohtsuki, *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 4647
- [38] M. Matsuyama, K. Watanabe, S. Morozumi, and M. Iijima, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **13** (1993) 39
- [39] Y. Futamura, H. Sagawa, S. Shimakawa, K. Tsuchida, T. Kuroda, and H. Kawamura, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **13** (1993) 1
- [40] Y. Futamura, K. Tshuchida, H. Imazumi, Y. Wakisaka, T. Kabutomori, and H. Kawamura, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **14** (1994) 109
- [41] Y. Futamura, K. Horii, and H. Kawamura, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **15** (1995) 85
- [42] Y. Futamura and H. Kawamura, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **16** (1996) 93
- [43] Y. Futamura, H. Kawamura, and K. Tuchida, *Ann. Rept. HRC., Toyama Univ.*, **17** (1997) 97